

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-302794

(43) 公開日 平成10年(1998)11月13日

(51) Int.Cl.⁹

識別記号

F I

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/58

4/02

4/02

D

4/36

4/36

10/40

10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号

特願平9-112995

(22) 出願日

平成9年(1997)4月30日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 高田 和典

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 藤野 信

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 岩本 和也

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 東島 隆治 (外1名)

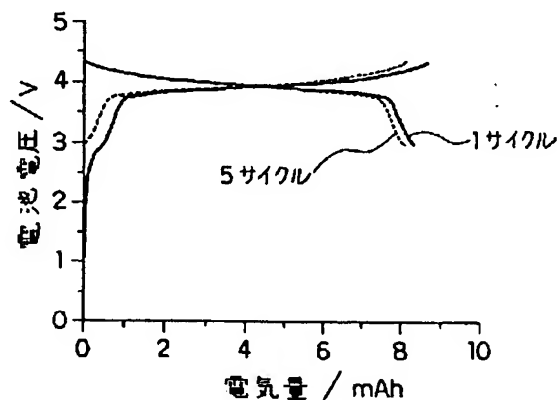
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 負極の電極反応を金属リチウムの溶解・析出反応とした、高エネルギー密度リチウム二次電池において、負極におけるデンドライト状の金属リチウム析出を防ぐ。

【解決手段】 負極を、充放電時の負極において金属リチウムの析出・溶解反応が生じる第1の電極と、金属リチウムのデンドライト状の析出を防ぐ第2の電極より構成する。第2の電極には、電子-イオン混合伝導性あるいは半導体的な電子伝導性を有する電極を用いる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムイオン伝導性の電解質、前記電解質と接する正極および負極を具備し、前記負極が、充放電時に金属リチウムの析出・溶解反応が生じる第1の電極と、金属リチウムのデンドライト状の析出を防ぐ第2の電極を有することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 リチウムイオン伝導性の電解質、前記電解質と接する正極および負極を具備し、前記負極が、負極端子に電気的に接続された電子伝導性の第1の電極と、電子-イオン混合伝導性を有する第2の電極とを有することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項3】 リチウムイオン伝導性の電解質、前記電解質と接する正極および負極を具備し、前記負極が、負極端子に電気的に接続された電子伝導性の第1の電極と、半導体的な電子伝導性を有する第2の電極を有することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項4】 第2の電極が第1の電極上に形成された請求項1～3のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項5】 第2の電極の電子伝導度が、前記電解質の電気伝導度よりも低い請求項2記載のリチウム二次電池。

【請求項6】 第2の電極の室温における電子伝導度が、 $5 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 以下である請求項5記載のリチウム二次電池。

【請求項7】 第2の電極の電子輸率が、リチウムイオン輸率よりも小である請求項2記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウム二次電池に関する。さらに詳しくは、その負極において充放電時に金属リチウムが析出・溶解するリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、パーソナルコンピュータ、携帯電話等の携帯機器の開発にともない、その電源として電池の需要は非常に大きなものとなっている。リチウム電池は、リチウムが小さな原子量を持ちかつイオン化エネルギーが大きな元素であることから、高エネルギー密度が期待できる。そのため、携帯機器用電源としてのリチウム電池、特に充電可能なリチウム二次電池の要望が高まっており、各方面で盛んに研究が行われている。このようなリチウム電池の負極活物質としては、金属リチウム、リチウム合金、あるいはリチウムインターカレーション材料が用いられる。コイン型、あるいはボタン型と呼ばれる小型リチウム二次電池には、金属リチウムあるいはリチウム合金を負極活物質として用いたものも商品化されている。一方、円筒形など携帯機器の主電源として用いられるリチウム二次電池の負極活物質としては、主にリチウムインターカレーション材料であるカーボン

材料が用いられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 リチウム電池に用いられる前記の3種類の負極活物質のうち、金属リチウムは 3862 mAh/g の最も大きな理論容量密度を有している。そのため、金属リチウムの溶解・析出反応を負極での電気化学反応とすることにより、高エネルギー密度のリチウム二次電池を構成することができる。しかしながら、金属リチウムを負極活物質として用いたリチウム電池では、金属リチウムがデンドライト状に生長しやすい問題があり、リチウム電池の形態や用途によっては、リチウム合金あるいはリチウムインターカレーション材料を用いる必要がある。

【0004】 デンドライトの生長は、大きな充電電流で充電した際に、金属リチウム上でリチウムの析出し易い場所に電流が集中することから生じる。電流が集中した場所には、リチウムが樹枝（デンドライト）状に析出・成長する。その結果、成長したデンドライトは、やがてセパレータ層を貫通し、正極と接し電池に内部短絡が生じる。

【0005】 本発明は、上記のデンドライト発生の問題を解決し、金属リチウムの溶解・析出反応を負極での電気化学反応として用い、高エネルギー密度を達成することのできるリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、リチウムイオン伝導性の電解質と、この電解質と接する正極および負極を備えたリチウム二次電池において、前記負極を、充放電時の負極において金属リチウムの析出・溶解反応が生じる第1の電極と、金属リチウムのデンドライト状の析出を防ぐ第2の電極より構成する。ここで、前記第2の電極としては、電子-イオン混合伝導性を有するもの、または半導体的な電子伝導性を有するものが好適に用いられる。また、第2の電極は、第1の電極上に形成するのが好ましい。前記電子-イオン混合伝導性を示す第2の電極としては、その電子伝導度がリチウムイオン伝導性の電解質の電気伝導度よりも低いもの、より好ましくは電子伝導度が $5 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 以下のものが適当である。また、電子-イオン混合伝導性を示す第2の電極として、その電子輸率が、リチウムイオン輸率よりも小であるものが適当である。さらに、第2の電極としては、金属リチウムに対する酸化作用を有するものが用いられる。また、第2の電極として、負極に金属リチウムが存在しない状態における平衡電位がリチウム電極基準で 50 mV より貴な電位であるものが用いられる。

【0007】

【発明の実施の形態】 本発明は、負極に Li_xTiO_2 、 Li_xWO_3 などの物質を用いることにより、金属リチウムの溶解・析出反応をさせても、デンドライトの発生が

生じないことを見いだしたことに基づいている。このような金属リチウムの溶解・析出反応を用いることにより、高エネルギー密度のリチウム二次電池を構成することが可能となる。負極に Li_xTiO_2 、 Li_xWO_3 などの物質を用いると、デンドライトの発生が生じないのは、発明者らは、これらの物質が下記の3つの作用のうちのいずれかの作用、またはそれらの相乗作用によるものと推察している。この3つの作用とは、 Li_xTiO_2 、 Li_xWO_3 などの物質が、

- (1) 電子-イオン混合伝導性
- (2) 半導体的性質
- (3) 金属リチウムに対する局所的な酸化作用

を示すことである。これらの作用によって、デンドライト発生を抑制する機構について以下に説明する。

【0008】なお、以下の実施例などに記載するように、本発明によるリチウム二次電池の負極は、金属リチウムが溶解・析出する第1の電極、すなわち負極集電体、あるいは負極集電体上に別途設けられた電極と、これら Li_xTiO_2 、 Li_xWO_3 などのデンドライト発生を抑制する物質より構成される。したがって、以下本明細書中では、これら Li_xTiO_2 、 Li_xWO_3 などのデンドライト発生を抑制する物質を、第2の電極と呼ぶ。また、これら第1の電極と第2の電極は、混合状態として構成されてもよいが、説明を簡単にするために、以下では第1の電極上に第2の電極が積層された状態として説明する。

【0009】(1) 電子-イオン混合伝導性

電解質中のリチウムイオンは、電解質に用いられる有機溶媒によって溶媒和された状態となっている。このようなリチウムイオンが還元され金属リチウムとして析出した場合にも、その表面には、有機溶媒分子が強く吸着した状態となっている。したがって、電極上に継続的に金属リチウムが析出する際には、電極表面の有機溶媒が比較的吸着していない活性点に集中的に析出し、その結果デンドライト状の析出形態となる。それに対して、 Li_xTiO_2 、 Li_xWO_3 などの物質は、電子-リチウムイオンの混合伝導性を示す。このような物質を第2の電極として、金属リチウムの析出の起こる第1の電極上に設けると、第1の電極上では Li_xTiO_2 、 Li_xWO_3 などの固体中を移動したリチウムイオンが還元され、金属リチウムが析出する。このように、固体中を移動するリチウムイオンは、有機溶媒和しておらず、その結果、第1、第2の電極の接触界面では有機溶媒分子の吸着は起こりにくい。そのため、電子-イオン混合伝導性の第2の電極を設けることにより、金属リチウムのデンドライト発生が抑制されたリチウム二次電池を構成することができる。

【0010】また、上記のような金属リチウムが集中して析出する現象は、電気二重層が不均一なものとなりやすいことも原因となる。リチウム二次電池の充電中に、

電極表面のヘルムホルツ層中のリチウムイオンが還元され、金属リチウムとして析出する。したがって、金属リチウムをデンドライト状ではなく均一に析出させるためには、電池の充電中においてヘルムホルツ層を均一に保ち続ける必要がある。金属リチウムが析出するにしたがい、ヘルムホルツ層内部のリチウムイオン濃度は低下し、電解質の沖合よりヘルムホルツ層内部へリチウムイオンが拡散する。その結果、電解質内部には、リチウムイオンの濃度勾配が生じる。しかし、リチウム二次電池に通常用いられる電解質中のリチウムイオン濃度は比較的低濃度であるため、このリチウムイオンの濃度勾配が生じる拡散二重層は、電極表面から沖合に向かって広く分布する結果となる。その結果、拡散二重層の構造は、負極の形状、あるいは電池内部に存在するセパレータや正極の影響を受けやすくなり、電解質中を流れる電流強度に分布が生じた場合には、電流が集中した部分では、金属リチウムがデンドライト状に析出する。それに対して、電子-イオン混合伝導体中では、リチウムイオンが高濃度で存在するため、この拡散二重層の厚みが薄いものとなり、上のような電流の集中が生じにくく、金属リチウムはデンドライト状に析出しにくい。

【0011】第2の電極の電子伝導度は、電池に用いられるリチウムイオン伝導性の電解質のイオン伝導度よりも低いことが好ましい。その際の第1、第2の電極中でのポテンシャルダイアグラムを模式的に図1(a)に示した。第2の電極の電子伝導度がリチウムイオン伝導性の電解質のイオン伝導度より低い場合には、第2の電極内部でのポテンシャルの傾きは、電解質中のものより大きなものとなる。その結果、図1(a)に示したように、負極が $V_{neg.}$ の電位を示した場合にもリチウムイオンの還元が起こる範囲は、Aの領域だけとなり、金属リチウムの析出はこの領域に留まる。それに対して、第2の電極の電子伝導度があまりに高い場合には、図1(b)にBで示した領域、すなわち第2の電極と電解質の界面においても金属リチウムの析出が可能となり、第2の電極の表面Cに析出した金属リチウムはデンドライト状の形状を示す。したがって、第2の電極の電子伝導度は、電池に用いられるリチウムイオン伝導性の電解質のイオン伝導度よりも低いことが好ましく、具体的には室温において $5 \times 10^{-2} S/cm$ 以下である。

【0012】また、第2の電極中におけるイオン伝導性が電子伝導性よりも劣る場合には、リチウムイオンが第2の電極を通過し、第1の電極上で還元されるよりも早く、第2の電極中を電子が通過し、第2の電極表面Cでリチウムイオンを還元する過程が起こりやすくなる。そのため、第2の電極におけるリチウムイオン輸率は、電子輸率より高いことが好ましく、さらに好ましくはリチウムイオン輸率が電子輸率の5倍以上である。

【0013】(2) 半導体的性質

金属電極をリチウムイオン伝導性の電解質中で、金属リ

チウム電位より卑な電位へ分極すると、図2(a)に示したように、金属電極から電解質への電子の移動が生じ、電極上へ金属リチウムが析出する。それに対して、半導体電極においては、電極を金属リチウム電位より卑な電位へ分極した際にも、その分極電圧と金属リチウム電位との差が、価電子帯の上端のポテンシャル(E_v)とフェルミエネルギー(E_F)の差より小さな場合には、図2(b)に示したように、伝導電子帯から電解質への電子移動しか生じない。ここで、伝導電子帯には、熱励起された電子しか存在せず、またリチウムイオンを還元することのできる高いエネルギーを有する電子の密度は低いものであることから、図2(b)に示した電子移動は極めて起こりにくい。すなわち、このような半導体電極上では、リチウムの析出が起こりにくくなるため、金属リチウムの析出は、図1で示した第1の電極上で選択的に起こり、デンドライトの発生を抑えることができる。

【0014】このような作用が生じるためには、第2の電極に用いられる半導体的な電子伝導性を示す物質のバンドギャップの大きさ($E_c - E_v$)が0.1 eV、さらに好ましくは0.3 eV以上であることが好ましい。また一方、バンドギャップの大きさがあまりに大きな場合は、第2の電極の電気伝導性が低いものとなり、リチウム二次電池の内部抵抗が高いものとなる。そのため、第2の電極に用いられる物質のバンドギャップの大きさとしては、5 eVさらに好ましくは3 eV以下であることが好ましい。

【0015】(3) 金属リチウムに対する局所的な酸化作用

第2の電極が多孔体である場合などでは、第1の電極表面にも電解質が存在した状態となる。このような状態で電池を充電すると、第1の電極から電解質への電子の移動が生じることにより、積層した第1の電極と第2の電極の間で金属リチウムの析出が起こる。このようにして析出する金属リチウムは、電解質中のリチウムイオンの還元によるものであるため、デンドライト状の形態をとりやすい。第1の電極上に金属リチウムのデンドライト成長が起こった様子を模式的に示したものが、図3

(a)である。 Li_xTiO_2 、 Li_xWO_3 などの物質への電位の変化に対するリチウムイオンのインターカレーション量の関係は、これらの物質を Li_xMeO_y で表すと、一般的に図4(a)で表される。また、このような物質の電子構造を図4(b)の右端に示した。図3

(a)に示したように、金属リチウムのデンドライトが成長し第2の電極に接すると、第2の電極と接した部分の金属リチウムから、バンド1からバンド2へ電子が熱励起されてきたバンド1中の空孔に電子が移動する(金属リチウムの酸化過程)。それにともない、バンド2へ熱励起された電子は、金属リチウム電極中へと移動する。

【0016】この過程により、図3(b)のように第2の電極に接した部分の金属リチウムがいったん酸化されて溶解し、析出した金属リチウムの上へ再析出する。その結果、析出した金属リチウムの形態は、図3(c)に示したように平坦性が向上する。この過程を繰り返すことにより、第1の電極と第2の電極の間で析出した金属リチウムは、デンドライト状とならず、平坦性、緻密性に優れたものとなる。

【0017】以上のように、本発明の負極においては、金属リチウムを酸化溶解する反応とリチウムイオンを還元析出させる反応が同時に起こっている。ここでは、上記の一連の機構において、第2の電極に接触した部分の金属リチウムを酸化溶解する過程を明示するために“酸化作用”の語句を用いたものであり、実際に第2の電極が金属リチウムを酸化することを意味するのではない。すなわち、ここで述べた作用は、負極に第2の電極を設けることにより、この酸化溶解反応と還元析出反応の平衡反応速度を高めることができることを意味し、析出した金属リチウムをより効果的に平坦な形状とすることができる。このような機構によりデンドライト状の金属リチウムの析出を抑えるためには、 E_v すなわち負極に金属リチウムが存在しない状態における第2の電極層の最も卑な電位を示す状態での平衡電位が、リチウム電極電位に対して貴な電位であることが好ましく、金属リチウム電極基準で50 mVより貴な電位であることがより好ましい。

【0018】金属リチウムの溶解析出反応を負極での電気化学反応として用いづつも、デンドライトの発生が生じないリチウム二次電池を構成することができるためには、第2の電極が上記の3つの作用のうち少なくとも1つの作用を示すことが必要である。さらに好ましくは、負極に用いられる第2の電極がこれら3つの作用のうち複数の作用を示すことであり、その相乗効果によりデンドライト状のリチウム析出をより効果的に抑制することができる。また、これらの3つの作用は、第2の電極がリチウム電極電位近傍に分極された状態において示すことが必要であり、広い電位域にわたって、これらの作用を示す必要はない。

【0019】以上の作用を示す第2の電極を構成する物質としては、酸化チタン、酸化タングステン、酸化バナジウム、酸化ニオブ、酸化モリブデンなどの遷移金属酸化物が好ましい。これら遷移金属酸化物は、電池の充電反応によりリチウムイオンがドーブされてリチウム遷移金属複合酸化物となり、電子-リチウムイオンの混合伝導体として作用する。なお、電池を構成するに先立って、リチウムイオンをドーブしたものも同様に用いることができ、また、リチウムイオンに代えてナトリウムイオン、カリウムイオンなどをあらかじめドーブしたものをを用いた場合も同様の効果を得ることができる。また、同様の作用を示すものとして、遷移金属含有の窒化物も

好ましく用いることができる。また、遷移金属を含有した酸化物に対して、二硫化モリブデン、二硫化チタン、あるいは種々のシェブレル相化合物などの遷移金属硫化物を用いた場合も同様の効果を得ることができる。これらの遷移金属硫化物は、遷移金属酸化物に比べて金属伝導に近い伝導特性を示すことから、遷移金属酸化物の方がより好ましい。

【0020】同様の理由で、グラファイトなどの炭素材料に比べた場合も、遷移金属を含有した酸化物がより好ましく用いられる。また、 $Li_{1+x}M_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ ($M=Al, Sc, Y, La$ など)、 $Li_{0.5-3x}RE_{0.5+x}TiO_3$ ($RE=La, Pr, Nd, Sm$ などの希土類元素) などは、一般的にはリチウムイオン伝導性固体電解質と呼ばれている。しかしながら、これらの遷移金属を含有した固体電解質を第2の電極とした電池を充電した場合、 $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$ の還元反応が起こり、電子-リチウムイオンの混合伝導性が発現することから、同様に第2の電極の材料として用いることができる。

【0021】金属リチウムの溶解・析出反応を負極での電極反応としたリチウム電池において、そのサイクル特性を改良するために、第2の電極を設ける提案としては、金属リチウム上にリチウムイオンと電子伝導性を有する被覆層を設ける(特開平4-248276号公報)、アルミニウム-リチウム合金層上にリチウムが拡散したポーラスカーボン板を設ける(特開平4-162372号公報)、金属リチウム板またはリチウム合金板上に炭素材料を主成分とする保護層を設ける(特開平4-229562号公報)などがある。本発明によるリチウム二次電池の負極中で金属リチウムの析出・溶解反応が起こる第1の電極を構成する材料としては、これら金属リチウム、リチウム合金をはじめ、電子伝導性を有するものであればどのような物質を用いることも可能である。

【0022】しかしながら、第1の電極は、その表面上で金属リチウムの析出・溶解が生じる電極であり、金属リチウムを第1の電極として用いた場合には、電池の充放電にともない第1の電極自身の析出・溶解反応が起こり、表面の形態なども変化することから、安定した作動特性が得にくいという問題がある。また、金属リチウムとの不可逆な反応が生じる物質を用いた場合には、初期の充放電効率が低いものとなる。したがって、リチウムとの合金を形成しやすい金属を第1の電極の構成材料する場合には、電気化学的なリチウムとの合金形成反応の可逆性が高いものを用いる必要がある。この要件を満たす物質としては、金属インジウム、金属アルミニウムなどが挙げられる。これらの金属を用いた場合の第1の電極は、電池中においてはリチウムとの合金を形成しているが、あらかじめ合金化したものを用いることも可能である。

【0023】さらに、これらの問題を解決するために、第1の電極としては、電池の作動中において第1の電極

構成材料の析出・溶解反応が生じにくい電極を用いることが好ましい。具体的には、電池の作動中に負極が置かれる電位、すなわち少なくともリチウム電極基準で1Vより卑な電位範囲では、電解質に対して不溶性であることが好ましい。このように、構成成分の溶解・析出反応、さらには金属リチウムとの不可逆な反応が生じにくい物質としては、金属銅、金属ニッケル、金属タングステン、鉄ならびにステンレス鋼をはじめとする鉄を主体とする合金などが特に好ましく用いられる。また、炭素材料もリチウムとの層間化合物は形成するものの、その反応の可逆性が高く、また炭素の溶解・析出が生じにくいことから、同様に好ましく用いられる。

【0024】上記のデンドライト状の金属リチウムの析出を抑制するためには、第1の電極上に第2の電極を形成することが好ましい。しかしながら、第1の電極と第2の電極の材料を混合した状態で負極を構成することも可能である。さらに好ましくは、第1の電極と第2の電極の材料を混合した層の上にさらに第2の電極を形成することである。これにより、金属リチウムの析出の生じる第1の電極面積を大きなものとし、さらに第1の電極が電解質中に露出しないため、デンドライト状の金属リチウムの析出を効果的に抑制することができる。また、第2の電極として用いられる物質としては、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の表面積を持つ粉体状のもの好ましい。このように高表面積のものとすることにより、第2の電極物質中のリチウムイオンの拡散長を短くすることができ、電池の作動電流を大きなものとすることができる。

【0025】

【実施例】以下、本発明について実施例を用いて詳細に説明する。

《実施例1》本実施例においては、電子-イオン混合伝導体として、リチウムをドーブした酸化チタン(Li_xTiO_2)を用いてリチウム二次電池を構成した。以下にその詳細を説明する。まず、負極を下記の方法で構成した。酸化チタンにはアナターゼ型のものを用いた。この酸化チタンと結着剤のポリフッ化ビニリデン(以下PVDFで表す。)を重量比で95:5の割合となるようN-メチル-2-ピロリジドン(以下NMPで表す。)中で混合した。さらに、NMPを加えて粘度を調整し、酸化チタンとPVDFを含んだスラリーを作成した。

【0026】第1の電極(集電体)としては、銅箔を用いた。この銅箔に、上記のスラリーをドクターブレード法により塗布し、 80°C で熱風乾燥したのち圧延した。こうして、第1の電極上に、電子-イオン混合伝導体である酸化チタンを主体とした第2の電極を形成した。このようにして得た電極を直径16.5mmの円盤に打ち抜き、リチウム二次電池の負極とした。なお、本実施例において、酸化チタンを主体とした第2の電極の厚みはほぼ $100\text{ }\mu\text{m}$ であった。酸化チタンは、バンドギャップの広い半導体であるが、本実施例のリチウム二次電池

中においては、式(1)で表される酸化チタンにリチウムイオンがドーピングされる反応により、電子伝導性が生じ、電子-イオン混合伝導体として作用する。



【0028】正極活物質としては、下記の方法で得た LiCoO_2 を用いた。出発物質として、 Li_2CO_3 と Co_3O_4 を用いた。この Li_2CO_3 と Co_3O_4 をモル比で3:2の割合で混合し、この混合物をアルミナ製坩堝に入れ、酸素気流中において750℃で24時間焼成し、 LiCoO_2 を得た。合成した LiCoO_2 に結着材としてポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を重量比で5%、導電材としてケッチェンブラックを重量比で5%混合した。この混合物40mgを、直径16mmの円板に打ち抜いたステンレス鋼製のメッシュからなる集電体に充填し、正極とした。リチウムイオン伝導性の電解質は、プロピレンカーボネート(PC)とジメトキシエタン(DME)を体積比1:1の割合で混合した混合溶媒に6フッ化リンリチウム(LiPF_6)を1.0Mの濃度となるよう溶解して、調製した。

【0029】これらの正極、負極、電解質を用い、セパレータとしては厚さ50μmのポリプロピレンの多孔質膜を用い、図5に示した断面を持つリチウム二次電池を構成した。負極は、第1の電極である銅箔1と、酸化チタンを主体とする第2の電極層2から構成されている。この負極、セパレータ3、集電体を兼ね正極を保持するためのステンレス鋼製のメッシュ5を有する正極4、および電解液は、ステンレス鋼製の電池ケース6内に、周縁部にガスケット8を装着したステンレス鋼製の封口板7により密閉されている。

【0030】このようにして得たリチウム電池を5mAの定電流で3.0V~4.2Vの電圧範囲で充放電サイクル試験を行った。図6にこのリチウム電池の充放電曲線を示した。また、図7には各サイクルにおける放電電気量の変化を示した。これらの結果より、本発明による電池は、充放電サイクルに対する放電容量の変化はほとんど観測されず、充放電サイクル特性に優れたものであることがわかる。また、電池の作動電圧はほぼ4Vであり、この電池の負極の電位はリチウム電極電位にほぼ等しく、電池の充放電中の負極の反応が金属リチウムの析出・溶解反応であるものと考えられる。ただし、図6において充電曲線の初期には、電圧が平坦でない部分が観測された。この部分は、負極において前記式(1)で表される酸化チタンにリチウムイオンがドーピングされる反応が生じるためと考えられる。また、放電末期における電圧が平坦でない部分は、前記とは逆の反応が生じているためと考えられる。

【0031】上記電池を充電後に分解し、負極断面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。その結果、金属リチウムは負極の第2の電極層と第1の電極層の間にのみ

【0027】

【化1】

析出しており、またその析出形態もデンドライト形状をしておらず、緻密性・平坦性に優れたものであった。以上のように本発明によると、金属リチウムの析出・溶解反応を負極での反応として用いているにもかかわらず、デンドライト状金属リチウムの発生のないリチウム二次電池が得られることがわかった。

【0032】《比較例1》本比較例においては、実施例1における電子-イオン混合伝導体であるリチウムをドーピングした酸化チタンを主体とした電極を用いることなしにリチウム二次電池を構成した。以下に、その詳細を説明する。負極の第1の電極としては、実施例1と同様に銅箔を用いた。しかしながら、その上に酸化チタンを主体とした第2の電極を形成することなしに負極を構成した。この負極を用いた以外は、実施例1と同様の方法でリチウム二次電池を構成し、充放電挙動を調べた。その結果、得られた充放電曲線を図8に、充放電サイクルにともなう放電電気量の変化を図9にそれぞれ示す。

【0033】これらの結果より、この電池では、充放電サイクル中の充放電効率(充電電気量に対する放電電気量の比)は90%以下であり、また充放電サイクルにともなう放電電気量の顕著な低下が観測された。上記電池を充電後に分解し、負極断面をSEMで観察した結果、銅箔上にデンドライト状の金属リチウムの析出が認められた。以上の結果より、本比較例におけるリチウム二次電池では、充電中のデンドライト状リチウムの析出が生じ、このデンドライト状のリチウムが完全に放電することができないことが、これら充放電サイクルにともなう電池特性の低下の原因であると考えられる。

【0034】《実施例2》電子-イオン混合伝導体として、リチウムをドーピングした酸化タングステン($\text{Li}_x\text{W}_2\text{O}_3$)を用いた以外は実施例1と同様にしてリチウム二次電池を構成し、その特性を評価した。以下にその詳細を説明する。本実施例におけるリチウム二次電池の負極は、実施例1で用いた酸化チタンに代えて酸化タングステンをを用いた以外は、実施例1と同様の方法で作製した。この負極を用いた以外は実施例1と同様の方法で、リチウム二次電池を構成し、その充放電挙動を調べた。

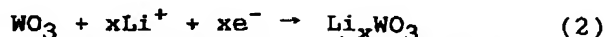
【0035】その結果、充放電サイクルに対する放電容量の変化はほとんど観測されず、本発明による電池が、充放電サイクル特性に優れたものであることがわかった。また、電池の作動電圧はほぼ4Vであり、この電池の負極の電位はリチウム電極電位にほぼ等しく、電池の充放電中の負極の反応が金属リチウムの析出・溶解反応であるものと考えられる。ただし、その充放電曲線において、実施例1で観測された式(1)で表される酸化チ

タンへのリチウムイオンのドーピング反応と脱ドーピング反応に対応すると考えられた、充電曲線の初期と放電末期の平坦でない部分の形状が変化した。これは、式（１）で表される酸化チタンへのリチウムイオンのドーピング反応に代

わって、式（２）で表される酸化タングステンへのリチウムイオンのドーピング反応が生じたためと考えられる。

【００３６】

【化２】



【００３７】上記電池を充電後に分解し、負極断面をSEMで観察した結果、金属リチウムは負極の第２の電極層と第１の電極層の間にのみ析出しており、またその析出形態もデンドライト形状をしておらず、緻密性・平坦性に優れたものであった。以上のように本発明によると、金属リチウムの析出・溶解反応を負極での反応として用いているにもかかわらず、デンドライト状金属リチウムの発生のないリチウム二次電池が得られることがわかった。

【００３８】《実施例３》電子ーイオン混合伝導体として、リチウムをドーピングした酸化バナジウム（ $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ）を用いた以外は実施例１と同様にしてリチウム二次電池を構成し、その特性を評価した。本実施例におけるリチウム二次電池の負極は、実施例１で用いた酸化チタンに代えて酸化バナジウムを用いた以外は、実施例１と同様の方法で作製した。この負極を用いた以外は実施例１と同様の方法で、リチウム二次電池を構成し、その充

放電挙動を調べた。その結果、充放電サイクルに対する放電容量の変化はほとんど観測されず、本発明による電池が、充放電サイクル特性に優れたものであることがわかった。また、電池の作動電圧はほぼ４Vであり、この電池の負極の電位はリチウム電極電位にほぼ等しく、電池の充放電中の負極の反応が金属リチウムの析出・溶解反応であるものと考えられる。ただし、その充放電曲線において、実施例１で観測された式（１）で表される酸化チタンへのリチウムイオンのドーピング反応と脱ドーピング反応に対応すると考えられた、充電曲線の初期と放電末期の平坦でない部分の形状が変化した。これは、式（１）で表される酸化チタンへのリチウムイオンのドーピング反応に代わって、式（３）で表される酸化バナジウムへのリチウムイオンのドーピング反応が生じたためと考えられる。

【００３９】

【化３】



【００４０】上記電池を充電後に分解し、負極断面をSEMで観察した結果、金属リチウムは負極の第２の電極層と第１の電極層の間にのみ析出しており、またその析出形態もデンドライト形状をしておらず、緻密性・平坦性に優れたものであった。以上のように本発明によると、金属リチウムの析出・溶解反応を負極での反応として用いているにもかかわらず、デンドライト状金属リチウムの発生のないリチウム二次電池が得られることがわかった。

【００４１】《実施例４》電子ーイオン混合伝導体として $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ で表されるリチウムイオン伝導性固体電解質を電気化学的に還元したものを用いた以外は、実施例１と同様にしてリチウム二次電池を構成し、その特性を評価した。 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ で表されるリチウムイオン伝導性固体電解質は、炭酸リチウム（ Li_2CO_3 ）と酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）、酸化チタン（ TiO_2 ）、及びリン酸水素アンモニウム（ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ）をモル比で０．６５：０．１５：１．７：３の割合で混合し、大気中８００℃で焼成することにより合成した。本実施例におけるリチウム二次電池の負極は、実施例１で用いた酸化チタンに代えて上記で得た $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ を用いた以外は、実施例１と同様の方法で作製した。この負極を用いた以外は実施例１と同様の方法で、リチウム二次電池を構成し、その充放電挙動を

調べた。

【００４２】その結果、充放電サイクルに対する放電容量の変化はほとんど観測されず、本発明による電池が、充放電サイクル特性に優れたものであることがわかった。また、電池の作動電圧はほぼ４Vであり、この電池の負極の電位はリチウム電極電位にほぼ等しく、電池の充放電中の負極の反応が金属リチウムの析出・溶解反応であるものと考えられる。ただし、その充放電曲線において、実施例１で観測された式（１）で表される酸化チタンへのリチウムイオンのドーピング反応と脱ドーピング反応に対応すると考えられた、充電曲線の初期と放電末期の平坦でない部分の形状が変化した。これは、式（１）で表される酸化チタンへのリチウムイオンのドーピング反応に代わって、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ で表されるリチウムイオン伝導性固体電解質の電気化学的還元反応が生じたためと考えらる。また、充電後の電池を分解したところ、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ で形成された電極層は黒色を呈しており、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ が電気化学的に還元されることにより、電子伝導性のない固体電解質から電子ーイオン混合伝導体へと変化したものと考えられる。また、上記電池を充電後に分解し、負極断面をSEMで観察した結果、金属リチウムは負極の第２の電極層と第１の電極層の間にのみ析出しており、またその析出形態もデンドライト形状をしておらず、緻密性・平坦性に優れたものであった。以

上のように本発明によると、金属リチウムの析出・溶解反応を負極での反応として用いているにもかかわらず、デンドライト状金属リチウムの発生のないリチウム二次電池が得られることがわかった。

【0043】《実施例5》電子-イオン混合伝導体として、 $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ で表されるリチウムイオン伝導性固体電解質を電気化学的に還元したものを用いた以外は、実施例1と同様にしてリチウム二次電池を構成し、その特性を評価した。 $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ で表されるリチウムイオン伝導性固体電解質は、炭酸リチウム (Li_2CO_3) と酸化ランタン (La_2O_3)、酸化チタン (TiO_2) をモル比で0.25:0.25:1の割合で混合し、大気中1200℃で焼成することにより合成した。本実施例におけるリチウム二次電池の負極は、実施例1で用いた酸化チタンに代えて上記で得た $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ を用いた以外は、実施例1と同様の方法で作製した。この負極を用いた以外は実施例1と同様の方法で、リチウム二次電池を構成し、その充放電挙動を調べた。その結果、充放電サイクルに対する放電容量の変化はほとんど観測されず、本発明による電池が、充放電サイクル特性に優れたものであることがわかった。また、電池の作動電圧はほぼ4Vであり、この電池の負極の電位はリチウム電極電位にほぼ等しく、電池の充放電中の負極の反応が金属リチウムの析出・溶解反応であるものと考えられる。

【0044】ただし、その充放電曲線において、実施例1で観測された式(1)で表される酸化チタンへのリチウムイオンのドーブ反応と脱ドーブ反応に対応すると考えられた、充電曲線の初期と放電末期の平坦でない部分の形状が変化した。これは、式(1)で表される酸化チタンへのリチウムイオンのドーブ反応に代わって、 $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ で表されるリチウムイオン伝導性固体電解質の電気化学的還元反応が生じたためと考えられる。また、充電後の電池を分解したところ、 $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ で形成された電極層は濃青色を呈しており、 $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ が電気化学的に還元されることにより、電子伝導性のない固体電解質から電子-イオン混合伝導体へと変化したものと考えられる。また、上記電池を充電後に分解し、負極断面をSEMで観察した結果、金属リチウムは負極の第2の電極層と第1の電極層の間にのみ析出しており、またその析出形態もデンドライト形状をしておらず、緻密性、平坦性に優れたものであった。以上のように本発明によると、金属リチウムの析出・溶解反応を負極での反応として用いているにもかかわらず、デンドライト状金属リチウムの発生のないリチウム二次電池が得られることがわかった。

【0045】《実施例6》正極活物質として LiNiO_2 を用いた以外は、実施例1と同様にしてリチウム二次電池を構成し、その特性を評価した。 LiNiO_2 は、酸化ニッケル (NiO) と炭酸リチウム (Li_2CO_3)

をモル比で2:1の割合で混合した後、その混合物を酸素気流中600℃で加熱することにより合成した。この LiNiO_2 を LiCoO_2 に代えて用いた以外は、実施例1と同様の方法でリチウム二次電池を構成し、その充放電挙動を調べた。ただし、充電終了電圧は、4.1Vとした。その結果、充放電サイクルに対する放電容量の変化はほとんど観測されず、本発明による電池が、充放電サイクル特性に優れたものであることがわかった。また、電池の作動電圧はほぼ3.9Vであり、この電池の負極の電位はリチウム電極電位にほぼ等しく、電池の充放電中の負極の反応が金属リチウムの析出・溶解反応であるものと考えられる。また、上記電池を充電後に分解し、負極断面をSEMで観察した結果、金属リチウムは負極の第2の電極層と第1の電極層の間にのみ析出しており、またその析出形態もデンドライト形状をしておらず、緻密性、平坦性に優れたものであった。以上のように本発明によると、金属リチウムの析出・溶解反応を負極での反応として用いているにもかかわらず、デンドライトの状金属リチウム発生のないリチウム二次電池が得られることがわかった。

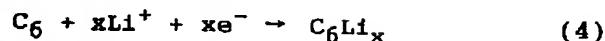
【0046】《実施例7》正極活物質として LiMn_2O_4 を用いた以外は、実施例1と同様にしてリチウム二次電池を構成し、その特性を評価した。 LiMn_2O_4 は、炭酸リチウム (Li_2CO_3) と酢酸マンガン ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) を混合し、大気中750℃で加熱することにより合成した。この LiMn_2O_4 を LiCoO_2 に代えて用いた以外は、実施例1と同様の方法でリチウム二次電池を構成し、その充放電挙動を調べた。その結果、充放電サイクルに対する放電容量の変化はほとんど観測されず、本発明による電池が、充放電サイクル特性に優れたものであることがわかった。また、電池の作動電圧はほぼ4.0Vであり、この電池の負極の電位はリチウム電極電位にほぼ等しく、電池の充放電中の負極の反応が金属リチウムの析出・溶解反応であるものと考えられる。また、上記電池を充電後に分解し、負極断面をSEMで観察した結果、金属リチウムは負極の第2の電極層と第1の電極層の間にのみ析出しており、またその析出形態もデンドライト形状をしておらず、緻密性、平坦性に優れたものであった。以上のように本発明によると、金属リチウムの析出・溶解反応を負極での反応として用いているにもかかわらず、デンドライト状金属リチウムの発生のないリチウム二次電池が得られることがわかった。

【0047】《実施例8》第1の電極として、実施例1で用いた銅箔に代えて、ステンレス鋼箔を用いた以外は、実施例1と同様にしてリチウム二次電池を構成し、その特性を評価した。その結果、充放電サイクルに対する放電容量の変化はほとんど観測されず、本発明による電池が、充放電サイクル特性に優れたものであることがわかった。また、電池の作動電圧はほぼ4.0Vであ

り、この電池の負極の電位はリチウム電極電位にほぼ等しく、電池の充放電中の負極の反応が金属リチウムの析出・溶解反応であるものと考えられる。また、上記電池を充電後に分解し、負極断面をSEMで観察した結果、金属リチウムは負極の第2の電極層と第1の電極層の間のみ析出しており、またその析出形態もデンドライト形状をしておらず、緻密性、平坦性に優れたものであった。以上のように本発明によると、金属リチウムの析出・溶解反応を負極での反応として用いているにもかかわらず、デンドライト状金属リチウムの発生のないリチウム二次電池が得られることがわかった。

【0048】《実施例9》第1の電極として、実施例1で用いた銅箔に代えて、ニッケル箔を用いた以外は、実施例1と同様にしてリチウム二次電池を構成し、その特性を評価した。その結果、充放電サイクルに対する放電容量の変化はほとんど観測されず、本発明による電池が、充放電サイクル特性に優れたものであることがわかった。また、電池の作動電圧はほぼ4.0Vであり、この電池の負極の電位はリチウム電極電位にほぼ等しく、電池の充放電中の負極の反応が金属リチウムの析出・溶解反応であるものと考えられる。また、上記電池を充電後に分解し、負極断面をSEMで観察した結果、金属リチウムは負極の第2の電極層と第1の電極層の間のみ析出しており、またその析出形態もデンドライト形状をしておらず、緻密性、平坦性に優れたものであった。以上のように本発明によると、金属リチウムの析出・溶解反応を負極での反応として用いているにもかかわらず、デンドライト状金属リチウムの発生のないリチウム二次電池が得られることがわかった。

【0049】《実施例10》第1の電極として、実施例1で用いた銅箔に代えて、黒鉛を用いた以外は、実施例1と同様にしてリチウム二次電池を構成し、その特性を



【0052】上記電池を充電後に分解し、負極断面をSEMで観察した結果、金属リチウムは負極の第2の電極層と第1の電極層の間のみ析出しており、またその析出形態もデンドライト形状をしておらず、緻密性、平坦性に優れたものであった。以上のように本発明によると、金属リチウムの析出・溶解反応を負極での反応として用いているにもかかわらず、デンドライト状金属リチウムの発生のないリチウム二次電池が得られることがわかった。

【0053】《実施例11》本実施例においては、電子ーイオン混合伝導体として、実施例1と同様にリチウムをドーブした酸化チタン (Li_xTiO_2) を用い、リチウムイオン伝導性の電解質として、 $0.01Li_3PO_4 - 0.63Li_2S - 0.36SiS_2$ で表されるリチウムイオン伝導性オキシ硫化物ガラスを用い、全固体リチウム二次電池を構成した。以下にその詳細を説明する。

評価した。以下にその詳細を示す。まず、負極を下記の方法で作製した。黒鉛と結着剤のPVDFを、重量比で95:5の割合となるようNMP中で混合した。さらにNMPを加えて粘度を調整し、黒鉛とPVDFを含んだスラリーを作成した。このスラリーを集電体である銅箔上にドクターブレード法により塗布し、80℃で熱風乾燥し、第1の電極を形成した。つぎにこの第1の電極上に、電子ーイオン混合伝導体である酸化チタンを主体とする第2の電極を、実施例1と同様に形成した。このようにして得た電極を直径16.5mmの円盤に打ち抜き、リチウム二次電池の負極とした。ただし、負極中の黒鉛含有量は20mgであった。このようにして得た負極を用いた以外は、実施例1と同様の方法でリチウム二次電池を構成し、その充放電挙動を調べた。

【0050】その結果、充放電サイクルに対する放電容量の変化はほとんど観測されず、本発明による電池が、充放電サイクル特性に優れたものであることがわかった。また、電池の作動電圧はほぼ4.0Vであり、この電池の負極の電位はリチウム電極電位にほぼ等しく、電池の充放電中の負極の反応が金属リチウムの析出・溶解反応であるものと考えられる。ただし、その充放電曲線において、実施例1で観測された式(1)で表される酸化チタンへのリチウムイオンのドーブ反応と脱ドーブ反応に対応すると考えられた、充電曲線の初期と放電末期の平坦でない部分の形状が変化した。これは、負極の第2の電極における式(1)で表される酸化チタンへのリチウムイオンのドーブ反応に加えて、負極の第1の電極において式(4)で表される黒鉛層間へのリチウムイオンのドーブ反応が生じたためと考えられる。

【0051】

【化4】

最初に、 $0.01Li_3PO_4 - 0.63Li_2S - 0.36SiS_2$ で表されるリチウムイオン伝導性オキシ硫化物ガラスを合成した。リン酸リチウム (Li_3PO_4)、硫化リチウム (Li_2S)、及び硫化ケイ素 (SiS_2) をモル比で0.01:0.63:0.36の割合で混合し、その混合物をガラス状カーボンの坩堝中に入れた。その坩堝をアルゴン気流中で950℃まで加熱し、混合物を熔融状態とした。2時間加熱の後、融液を双ローラーに滴下し、急冷することにより $0.01Li_3PO_4 - 0.63Li_2S - 0.36SiS_2$ で表されるリチウムイオン伝導性オキシ硫化物ガラスを得た。このようにして得た固体電解質を粉碎した粉末と、実施例1と同様に電子ーイオン混合伝導体であるアナターゼ型酸化チタンを重量比で4:6の割合で混合し、負極の第2の電極用の材料とした。

【0054】また、正極材料としては、実施例1で得た

LiCoO_2 と上記で得た固体電解質粉末を重量比で6:4の割合で混合したものを用いた。これらの正極、負極、および電解質を用い、図10に示した断面を持つ全固体リチウム二次電池を構成した。図10において、11はステンレス鋼製の封口板であり、負極の第1の電極を兼ねている。12は上記で得た酸化チタンと固体電解質粉末の混合物層よりなる負極の第2の電極である。この第2の電極12、固体電解質層13、および正極14の3層は一体に加圧成形されている。15はステンレス鋼製の電池ケース、16はガasketである。

【0055】このようにして得たリチウム電池を0.5 mAの定電流で2.5 V~4.2 Vの電圧範囲で充放電サイクル試験を行った。その結果、充放電サイクルに対する放電容量の変化はほとんど観測されず、本発明による電池が、充放電サイクル特性に優れたものであることがわかった。また、電池の作動電圧はほぼ4.0 Vであり、この電池の負極の電位はリチウム電極電位にほぼ等しく、電池の充放電中の負極の反応が金属リチウムの析出・溶解反応であるものと考えられる。また、上記電池を充電後に切断し、負極断面をSEMで観察した結果、金属リチウムは負極の第2の電極の封口板側にのみ析出しており、また析出形態はデンドライト形状をしておらず、緻密性、平坦性に優れたものであった。以上のように本発明によると、金属リチウムの析出・溶解反応を負極での反応として用いているにもかかわらず、デンドライト状金属リチウムの発生のない全固体リチウム二次電池が得られることがわかった。

【0056】《比較例2》本比較例においては、実施例11における電子-イオン混合伝導体であるリチウムをドーブした酸化チタンを用いた電極を用いることなしに全固体リチウム二次電池を構成した。以下に、その詳細を説明する。実施例11中の図10における第2の電極12に代えて、ステンレス鋼製のスペーサーを挿入した以外は、実施例11と同様の方法で全固体リチウム二次電池を構成し、その充放電挙動を調べた。その結果、充放電サイクル中の充放電効率（充電電気量に対する放電電気量の比）は90%以下であり、また充放電サイクルにともない、電池内部での短絡現象によると思われる充放電曲線の乱れが観測された。以上の結果より、本比較例における全固体リチウム二次電池では、充電中のデンドライト状リチウムの析出が生じ、このデンドライト状のリチウムが完全に放電することができず、さらに充放電サイクルにともない電池に内部短絡が生じたものと考えられる。

【0057】なお、実施例においては、負極の第2の電極を構成する遷移金属酸化物として、リチウムイオンをドーブした酸化チタン、酸化タングステンなどを用いたが、その他遷移金属酸化物ではルチル型の酸化チタン、酸化ニオブ、酸化モリブデン、酸化鉄、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化マンガン、あるいはこれら遷移金属

酸化物とリチウムの複合酸化物、さらにはこれら遷移金属酸化物にナトリウムイオン、カリウムイオンなどをドーブしたものを用いても同様の効果を得ることができる。また、第2の電極を構成するリチウムイオン伝導性の固体電解質としては、実施例で説明したもの、他、 $\text{Li}_{1+x}\text{Sc}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{0.5-3x}\text{Sm}_{0.5+x}\text{TiO}_3$ などを用いた場合も、同様の効果を得ることができる。さらには、電子-リチウムイオンの混合伝導性を発現させるために、電子伝導体とリチウムイオン伝導体を複合化することも可能であり、その際のリチウムイオン伝導体としては窒化リチウムなども用いることができ、本発明は、第2の電極を構成する材料としてこれら実施例で説明したもののみに限定されるものではない。また、実施例においては、負極の第1の電極を構成する材料として、金属銅、ステンレス鋼などを用いたが、その他純鉄、金属リチウム、インジウム、アルミニウムなどを用いても同様の効果を得ることができ、本発明は、第1の電極を構成する材料としてこれら実施例で説明したもののみに限定されるものではない。

【0058】また、実施例においては、正極活物質として、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物などを用いたリチウム二次電池について説明したが、その他酸化バナジウム、リチウムニッケルバナジウム酸化物など、実施例では説明しなかったものを用いた場合も同様の効果を得ることができることはいうまでもなく、本発明は、正極活物質としてこれら実施例で説明したものを用いたリチウム二次電池に限定されるものではない。また、実施例においては、リチウムイオン伝導性の電解質として、プロピレンカーボネートとジメトキシエタンの混合溶媒に LiPF_6 を溶解した電解質などを用いたリチウム二次電池について説明したが、そのほか LiClO_4 、 LiBF_4 などの実施例では説明しなかった支持塩を用いたもの、あるいはエチレンカーボネートなどの実施例では説明しなかった溶媒を用いた電解質を用いた場合も、同様の効果が得られることもいうまでもない。また、リチウムイオン伝導性の固体電解質としても、実施例で説明を行ったもの以外に $\text{Li}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 系固体電解質などの他の無機固体電解質、あるいは高分子固体電解質などを用いた場合も同様の効果が得られることはいうまでもなく、本発明は、電解質としてこれら実施例で説明したものを用いたリチウム二次電池に限定されるものではない。

【0059】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、負極の電極反応を金属リチウムの溶解・析出反応とし、デンドライト状の金属リチウムが発生しない高エネルギー密度のリチウム二次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるリチウム二次電池における負極の、充電中における模式的なポテンシャルダイアグラムを示す図である。

【図2】金属電極上と半導体電極上への金属リチウムの析出過程を模式的に示したポテンシャルダイアグラムを示す図である。

【図3】本発明によるデンドライト状リチウムの発生を抑制するメカニズムを示した模式図である。

【図4】本発明によるデンドライト状リチウムの発生を抑制するメカニズムを模式的に示したポテンシャルダイアグラムを示す図である。

【図5】本発明の一実施例におけるリチウム二次電池の縦断面図である。

【図6】本発明の一実施例におけるリチウム二次電池の充放電曲線を示す図である。

【図7】本発明の一実施例におけるリチウム二次電池の充放電サイクル特性を示す図である。

【図8】比較例のリチウム二次電池の充放電曲線を示す図である。

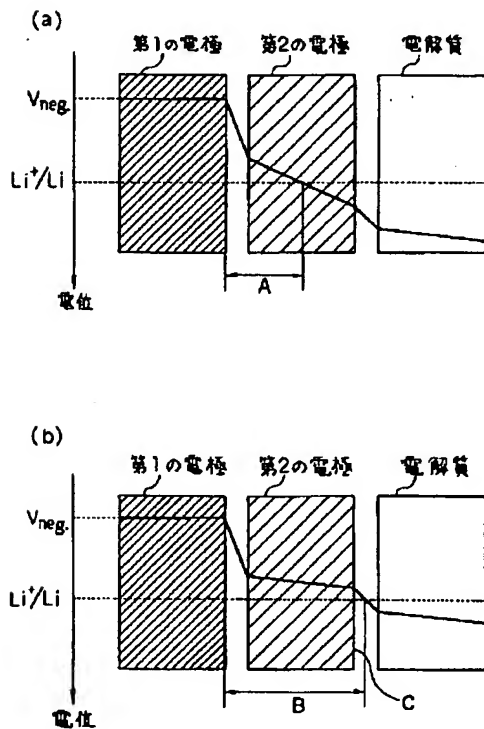
【図9】比較例のリチウム二次電池の充放電サイクル特性を示す図である。

【図10】本発明の他の実施例におけるリチウム二次電池の縦断面図である。

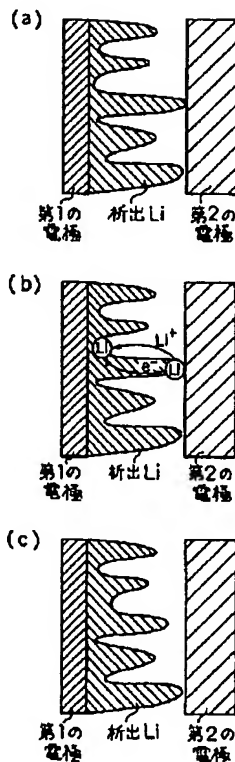
【符号の説明】

- 1 第1の電極
- 2 第2の電極
- 3 セパレータ
- 4 正極
- 5 集電体
- 6 電池ケース
- 7 封口板
- 8 ガスケット
- 11 封口板（第1の電極）
- 12 第2の電極
- 13 固体電解質層
- 14 正極
- 15 電池ケース
- 16 ガスケット

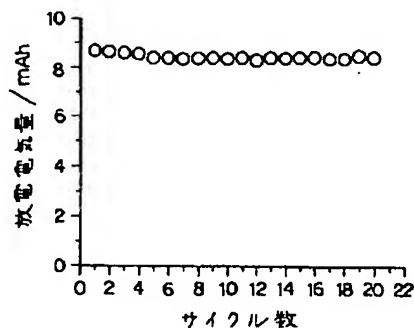
【図1】



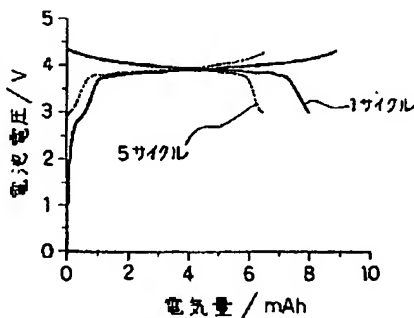
【図3】



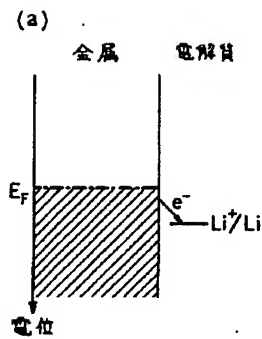
【図7】



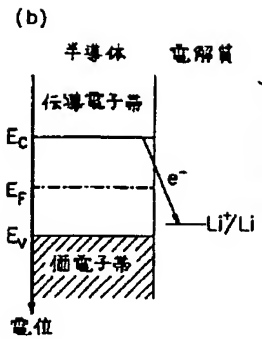
【図8】



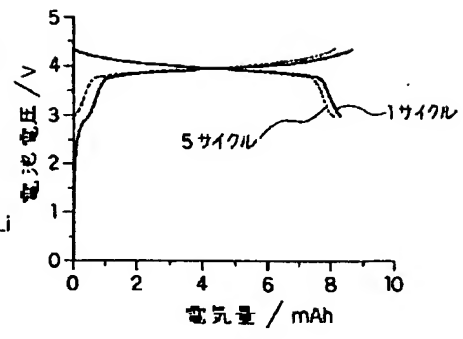
【図2】



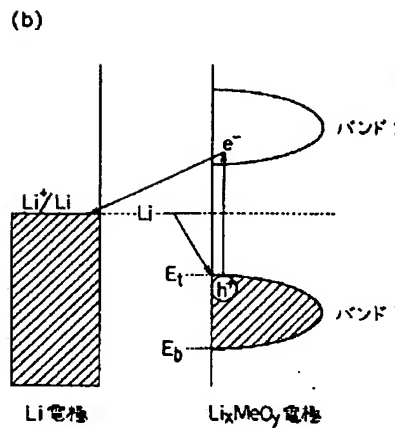
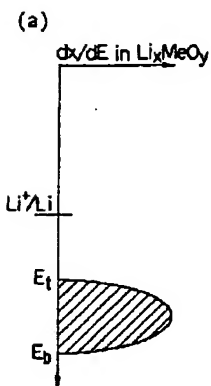
【図4】



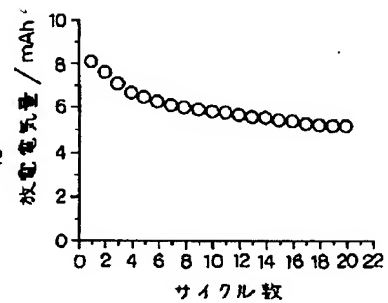
【図6】



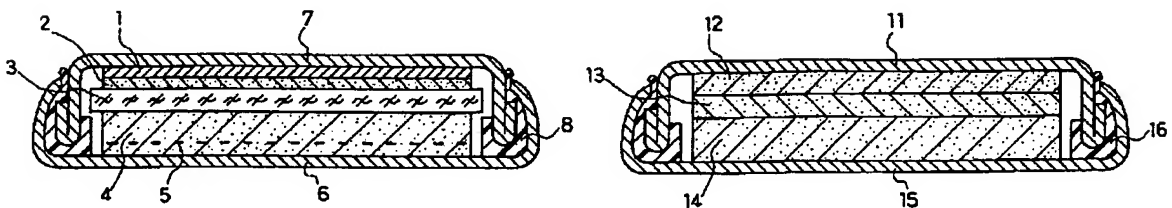
【図9】



【図5】



【図10】



- 1 第1の電極
- 2 第2の電極
- 3 セパレータ
- 4 正極

フロントページの続き

(72)発明者 近藤 繁雄
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

Delphion

RESEARCH

INTEGRATED IAM


SERVICES

INSIDE DELPHION

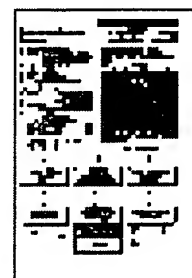
By Applicant | By Inventors | By Class | By Events

Search: Quick | Basic | Boolean | Advanced

The Delphion Integrated View

Buy Now:  PDF | [More choices...](#)Tools: Add to Work File: [Create new Work File](#) View: [INPADOC](#) | Jump to: [Top](#)  Go to: [Derwent...](#) [Email this to a friend](#)Title: **JP10302794A2: LITHIUM SECONDARY BATTERY**Country: **JP Japan**Kind: **A**Inventor: **TAKADA KAZUNORI;
FUJINO MAKOTO;
IWAMOTO KAZUYA;
KONDO SHIGEO;**Assignee: **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)Published / Filed: **Nov. 13, 1998 / April 30, 1997**Application Number: **JP1997000112995**IPC Code: **H01M 4/58; H01M 4/02; H01M 4/36; H01M 10/40;**Priority Number: **April 30, 1997 JP1997000112995**Abstract: **Problem to be solved:** To provide a secondary battery performing a dissolving and precipitating reaction of metal lithium as electrical reaction in a negative electrode and attaining high energy density by constituting the negative electrode of a first electrode for generating the depositing and dissolving reaction of the metal lithium on the negative electrode at the time of charging and discharging, and a second electrode for preventing the deposition of the dendrite of the metal lithium from the negative electrode at the time of charging and discharging.**Solution:** A lithium secondary battery has a negative electrode made of copper foil as a first electrode 1, and a second electrode 2 mainly composed of titanium oxide. The negative electrodes 1 and 2, a separator 3, a positive electrode 4 having a stainless steel mesh 5 and an electrolyte are provided within a stainless steel battery case 6, and sealed with a stainless steel sealing plate 7 having a gasket 8 along a periphery. The stainless steel mesh 5 is used as a current collector as well as holding the positive electrode 4. The battery so formed is overhauled after charged, and the cross sections of the negative electrodes 1 and 2 are observed by use of a scanning electron microscope. As a result, the deposition of metal lithium is found only in a gap between the second and the first electrode layers of the negative electrodes 1 and 2.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

Designated Country: **AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE**Family: [Show 2 known family members](#)Other Abstract Info: **DERABS C98-559735**[View Image](#)

1 page



[Nominate](#)

[this for the Gallery...](#)



(19)

(11) Publication number: **10302794 A**

Generated Document.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(21) Application number: **09112995**(51) Intl. Cl.: **H01M 4/58 H01M 4/02 H01M 4/36 H01M 10/40**(22) Application date: **30.04.97**

(30) Priority:

(43) Date of application
publication: **13.11.98**(84) Designated contracting
states:(71) Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD**(72) Inventor: **TAKADA KAZUNORI
FUJINO MAKOTO
IWAMOTO KAZUYA
KONDO SHIGEO**

(74) Representative:

**(54) LITHIUM SECONDARY
BATTERY**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a secondary battery performing a dissolving and precipitating reaction of metal lithium as electrical reaction in a negative electrode and attaining high energy density by constituting the negative electrode of a first electrode for generating the depositing and dissolving reaction of the metal lithium on the negative electrode at the time of charging and discharging, and a second electrode for preventing the deposition of the dendrite of the metal lithium from the negative electrode at the time of charging and discharging.

SOLUTION: A lithium secondary battery has a negative electrode made of copper foil as a first electrode 1, and a second electrode 2 mainly composed of titanium oxide. The negative electrodes 1 and 2, a separator 3, a positive electrode 4

having a stainless steel mesh 5 and an electrolyte are provided within a stainless steel battery case 6, and sealed with a stainless steel sealing plate 7 having a gasket 8 along a periphery. The stainless steel mesh 5 is used as a current collector as well as holding the positive electrode 4. The battery so formed is overhauled after charged, and the cross sections of the negative electrodes 1 and 2 are observed by use of a scanning electron microscope. As a result, the deposition of metal lithium is found only in a gap between the second and the first electrode layers of the negative electrodes 1 and 2.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

